

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP04/018973

International filing date: 14 December 2004 (14.12.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2003-418112
Filing date: 16 December 2003 (16.12.2003)

Date of receipt at the International Bureau: 10 February 2005 (10.02.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

18.1.2005

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

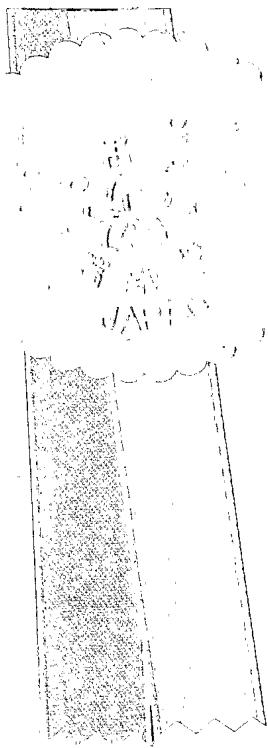
This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2003年12月16日
Date of Application:

出願番号 特願2003-418112
Application Number:

[ST. 10/C] : [JP2003-418112]

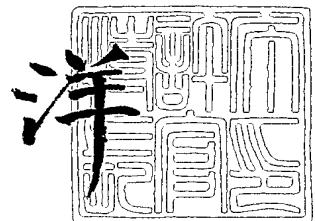
出願人 昭和電工株式会社
Applicant(s):



2004年10月27日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小川



出証番号 出証特2004-3096961

【書類名】 特許願
【整理番号】 1034953
【提出日】 平成15年12月16日
【あて先】 特許庁長官 今井 康夫 殿
【国際特許分類】
 C09D 9/04
 C11D 7/50
 G03F 7/32 501

【発明者】
【住所又は居所】 山口県周南市開成町4980番地 昭和电工株式会社内
【氏名】 金田 昌人

【発明者】
【住所又は居所】 山口県周南市開成町4980番地 昭和电工株式会社内
【氏名】 三河 泰広

【発明者】
【住所又は居所】 山口県周南市開成町4980番地 昭和电工株式会社内
【氏名】 清水 孝二

【特許出願人】
【識別番号】 000002004
【氏名又は名称】 昭和电工株式会社

【代理人】
【識別番号】 100099759
【弁理士】
【氏名又は名称】 青木 篤
【電話番号】 03-5470-1900

【選任した代理人】
【識別番号】 100077517
【弁理士】
【氏名又は名称】 石田 敬

【選任した代理人】
【識別番号】 100087413
【弁理士】
【氏名又は名称】 古賀 哲次

【選任した代理人】
【識別番号】 100093665
【弁理士】
【氏名又は名称】 蟹谷 厚志

【選任した代理人】
【識別番号】 100082898
【弁理士】
【氏名又は名称】 西山 雅也

【手数料の表示】
【予納台帳番号】 209382
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 要約書 1
【包括委任状番号】 0200971

【書類名】特許請求の範囲

【請求項 1】

未硬化の感光性組成物の除去に用いられる除去液であって、少なくとも 1 種の炭素数が 9 以上の芳香族炭化水素を 1 ~ 80 質量% 含有する感光性組成物除去液。

【請求項 2】

炭素数が 9 以上の芳香族炭化水素が、沸点 150 ~ 250 °C のアルキルベンゼン類であることを特徴とする請求項 1 に記載の感光性組成物除去液。

【請求項 3】

さらに、非プロトン性極性溶剤を 1 ~ 80 質量% 含有する請求項 1 または請求項 2 に記載の感光性組成物除去液。

【請求項 4】

非プロトン性極性溶剤が N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジエチルホルムアミド、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルスルホキシド、および γ -ブチロラクトンからなる群から選ばれる少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 3 に記載の感光性組成物除去液。

【請求項 5】

顔料を含有する感光性組成物の除去に用いられる請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の感光性組成物除去液。

【請求項 6】

顔料を含有するアクリル系感光性組成物の除去に用いられる請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の感光性組成物除去液。

【書類名】明細書

【発明の名称】感光性組成物除去液

【技術分野】

【0001】

本発明は、ガラス基板や半導体ウエーハなどに感光性組成物皮膜を形成する工程における基板の周辺部、縁辺部または裏面部の未硬化の感光性組成物皮膜の除去、または、装置部材や器具の表面に付着した未硬化の感光性組成物を除去するための除去液に関する。

【0002】

さらに詳しくは、液晶や有機EL製造工程における基板上に感光性組成物皮膜を形成する工程において、基板の周辺部、縁辺部または裏面部に残存する未硬化の顔料を含有する感光性組成物皮膜の除去、または装置部材や器具の表面に付着した未硬化の顔料を含有する感光性組成物の除去液に関する。

【背景技術】

【0003】

液晶、有機EL、プラズマディスプレイ等のフラットパネルディスプレイまたは半導体の製造工程では、通常リソグラフィー技術を用いた感光性組成物のパターン形成が行われる。

【0004】

液晶や有機ELに用いられるカラーフィルター製造におけるRGBもしくは樹脂ブラックマトリックスのパターン形成方法としては、顔料分散法、染色法、印刷法、電着法などが用いられる。顔料分散法は、顔料を含有する感光性組成物を用いたフォトリソグラフィーにより各色のパターニングを行う方法であり、安定な着色皮膜が得られることからカラーフィルター製造には好適な方法である。この方法により基板上に感光性組成物皮膜を形成する場合には、顔料を含有する感光性組成物を基板上に塗布する工程が含まれ、その塗布方法としてはスピンドルコート、スリットコート、ワイヤーバーコート、ロールコート、ディップコート、スプレーコート或いはこれらの組み合わせなどの方法が知られている。

【0005】

スピンドルコートを行う場合、感光性組成物コート後の基板の周辺部、縁辺部の感光性組成物膜の盛り上がり部分や裏面に付着した感光性組成物を除去するため感光性組成物除去液によるリシス処理、いわゆるエッジリシス、バックリシスが通常行われる。更に、スピンドルコティングではカップに飛散した感光性組成物を除去する工程、いわゆるカップリシスにおいても感光性組成物除去液による感光性組成物除去処理が行われる。

【0006】

また、カラーフィルター製造における感光性組成物塗布工程としては、前述のスピンドルコート以外にもスリットコート法による感光性組成物塗布やワイヤーバーを用いた塗布、ロールコーティングによる塗布が行われるが、この方法においても感光性組成物塗布後にそれぞれスリットノズルやワイヤーバー等、塗布装置の一部または全部に付着した不要な感光性組成物の除去が実施される。

【0007】

更に、この他にも感光性組成物を移送するための装置配管など、塗布装置の部材に付着した感光性組成物の除去が実施される場合がある。通常、このような感光性組成物の除去には除去液を用いた洗浄処理が行われる。

【0008】

このような基板及び装置に付着した感光性組成物のいずれの除去工程においても、感光性組成物成分の残留が問題となる。カラーフィルター製造に用いられる顔料を含有する感光性組成物、すなわちRGB形成に用いられるカラーレジストや、樹脂ブラックマトリックス形成に用いられるブラックレジストは、顔料成分が基板や装置表面へ残留しやすく、これらが僅かであっても異物の原因となってカラーフィルター製造の不良率増加、あるいはカラーフィルターの色純度変化やコントラスト低下をきたす可能性がある。近年のカラーディスプレイに用いられるカラーフィルターには基板の大画面化、高精細化、及び低コ

スト化の要求が高くなっているが、このような状況にあってカラーフィルターの性能、歩留まりに影響を及ぼす感光性組成物成分残留の回避はますます重要となってきている。

【0009】

従来、感光性組成物除去剤としては、グリコールエーテルやそのエステル、あるいはその混合物が一般的に用いられることが多い（例えば、特許文献1参照。）が、上記カラー・レジストの洗浄除去に応用した場合はレジスト除去性が十分でなく、大量の除去液の使用が必要となったり、除去残が発生する欠点があった。

【0010】

また、顔料を含有する着色組成物の除去に、感光性組成物に使用されている溶剤成分または界面活性剤や分散剤などの感光性組成物に含有される成分を用いる方法もある（例えば、特許文献2参照。）が、感光性組成物に含有される溶剤成分のみを洗浄剤として用いた場合は顔料が沈降しやすく、十分な洗浄性が得られない。また、界面活性剤や分散剤等、感光性組成物成分に含有される成分を洗浄液組成物中に含有させた場合は、その成分が蒸発残分として基板、装置部材上に残留しやすく、更なる洗浄工程が必要となったり、蒸発残分の残留を好まない基板の端面、裏面の感光性組成物除去には実質上用いることが出来ない欠点がある。

【特許文献1】特公平4-49938号公報

【特許文献2】特開2000-273370号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

本発明は、感光性組成物除去性能に優れた感光性組成物除去液を提供することにある。

特に、液晶や有機EL製造工程における基板上に感光性組成物皮膜を形成する工程において、基板の周辺部、縁辺部または裏面部に残存する顔料を含有する感光性組成物皮膜の除去、または装置部材や器具の表面に付着した顔料を含有する感光性組成物の除去に有効な除去液を提供する。

【課題を解決するための手段】

【0012】

本発明者らは上記課題を解決するために鋭意研究を重ねた。その結果、特定の芳香族炭化水素を含有する除去液を用いることで顔料含有感光性組成物の洗浄除去における顔料の分散性の低下を抑制し、除去性が向上することを見出し、本発明に至った。

【0013】

すなわち、本発明は、次のとおりである。

(1) 未硬化の感光性組成物の除去に用いられる除去液であって、少なくとも1種の炭素数が9以上の芳香族炭化水素を1～80質量%含有する感光性組成物除去液。

【0014】

(2) 炭素数が9以上の芳香族炭化水素が、沸点150～250℃のアルキルベンゼン類であることを特徴とする上記(1)に記載の感光性組成物除去液。

【0015】

(3) さらに、非プロトン性極性溶剤を1～80質量%含有する上記(1)または(2)に記載の感光性組成物除去液。

【0016】

(4) 非プロトン性極性溶剤がN,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジエチルホルムアミド、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルスルホキシド、およびγ-ブチロラクトンからなる群から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする上記(3)に記載の感光性組成物除去液。

【0017】

(5) 顔料を含有する感光性組成物の除去に用いられる上記(1)～(4)のいずれか1項に記載の感光性組成物除去液。

【0018】

(6) 顔料を含有するアクリル系感光性組成物の除去に用いられる上記(1)～(4)のいずれか1項に記載の感光性組成物除去液。

【発明の効果】

【0019】

本発明の除去液は、液晶や有機EL製造工程における基板上に感光性組成物皮膜を形成する工程において、基板周辺部、縁辺部または裏面部に残存する未硬化の顔料を含有する感光性組成物皮膜の除去、または装置部材や器具の表面に付着した未硬化の顔料を含有する感光性組成物の除去に効果を発揮するので有用である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0020】

以下に本発明の感光性組成物除去液について説明する。

【0021】

本発明の感光性組成物除去液（以下「除去液」という。）は、未硬化の感光性組成物の除去に用いられるものであり、炭素数が9以上の芳香族炭化水素を少なくとも1種含有し、その含有割合は1～80質量%である。

【0022】

本発明に用いる炭素数が9以上の芳香族炭化水素は、アルキル基で置換された芳香族炭化水素であり、アルキルベンゼン類、アルキルナフタレン類等を挙げることができる。アルキル基は、直鎖状であっても分岐状であってもよいし、2つ以上の基が連結して環状構造をなしてもよい。芳香族炭化水素の炭素数は9以上であるが、12以下が好ましい。具体的な例としては、1, 2, 3-トリメチルベンゼン、1, 2, 4-トリメチルベンゼン、1, 3, 5-トリメチルベンゼン、1-エチル-2-メチルベンゼン、1-エチル-3-メチルベンゼン、1-エチル-4-メチルベンゼン、n-プロピルベンゼン、クメン、n-ブチルベンゼン、sec-ブチルベンゼン、iso-ブチルベンゼン、1, 2, 3, 4-テトラメチルベンゼン、1, 2, 3, 5-テトラメチルベンゼン、1, 2, 4, 5-テトラメチルベンゼン、1, 2-ジメチル-3-エチルベンゼン、1, 2-ジメチル-4-エチルベンゼン、1, 3-ジメチル-2-エチルベンゼン、1, 3-ジメチル-4-エチルベンゼン、1, 3-ジメチル-5-エチルベンゼン、1, 4-ジメチル-2-エチルベンゼン、1-メチル-2-プロピルベンゼン、1-メチル-3-プロピルベンゼン、1-メチル-4-プロピルベンゼン、1-メチル-2-イソプロピルベンゼン、1-メチル-3-イソプロピルベンゼン、1-メチル-4-イソプロピルベンゼン、1, 2-ジエチルベンゼン、1, 3-ジエチルベンゼン、1, 4-ジエチルベンゼン、ペンチルベンゼン、メチルブチルベンゼン、エチルプロピルベンゼン、ジメチルプロピルベンゼン、メチルジエチルベンゼン、トリメチルエチルベンゼン、ペンタメチルベンゼン、ヘキシルベンゼン、メチルペンチルベンゼン、エチルブチルベンゼン、ジメチルブチルベンゼン、ジプロピルベンゼン、メチルエチルプロピルベンゼン、トリメチルプロピルベンゼン、トリエチルベンゼン、ジメチルジエチルベンゼン、テトラメチルエチルベンゼン、ヘキサメチルベンゼン、インダン、テトラヒドロナフタレン、等のアルキルベンゼン類、メチルナフタレン、ジメチルナフタレンなどのアルキルナフタレン類を例示することが出来るが、本発明はこれらに限定されない。

【0023】

これらの芳香族炭化水素は感光性組成物除去液中に単独で含有されていてもよいし、2種以上の芳香族炭化水素の組み合わせとして含有されていてもよい。

【0024】

これらの中でも沸点150～250℃のアルキルベンゼン類が感光性組成物の除去性能、特に、顔料を含有する感光性組成物の除去性能が高く、更に、感光性組成物除去に適した乾燥性を有する点から好ましい。

【0025】

この中でも特に好ましいアルキルベンゼン類は、炭素数9または10のアルキルベンゼンであり、具体例としては、1, 2, 3-トリメチルベンゼン、1, 2, 4-トリメチル

ベンゼン、1, 3, 5-トリメチルベンゼン、1-エチル-2-メチルベンゼン、1-エチル-3-メチルベンゼン、1-エチル-4-メチルベンゼン、n-ブロピルベンゼン、クメン、n-ブチルベンゼン、sec-ブチルベンゼン、iso-ブチルベンゼン、1, 2, 3, 4-テトラメチルベンゼン、1, 2, 3, 5-テトラメチルベンゼン、1, 2, 4, 5-テトラメチルベンゼン、1, 2-ジメチル-3-エチルベンゼン、1, 2-ジメチル-4-エチルベンゼン、1, 3-ジメチル-2-エチルベンゼン、1, 3-ジメチル-4-エチルベンゼン、1, 3-ジメチル-5-エチルベンゼン、1, 4-ジメチル-2-エチルベンゼン、1-メチル-2-ブロピルベンゼン、1-メチル-3-ブロピルベンゼン、1-メチル-4-ブロピルベンゼン、1-メチル-2-イソブロピルベンゼン、1-メチル-3-イソブロピルベンゼン、1-メチル-4-イソブロピルベンゼン、1, 2-ジエチルベンゼン、1, 3-ジエチルベンゼン、1, 4-ジエチルベンゼンを挙げることができる。】

【0026】

本発明の除去液を実際に使用するにあたっては、上の芳香族炭化水素はどのような方法によって調製されてもよいが、芳香族成分比率の高いソルベントナフサ、例えば炭素数9を中心としたアルキルベンゼン系混合溶剤の使用が有効であり、商品名シェルソルA（シェル化学社製、初留点160℃、乾点182℃）、ソルベッソ100（エクソン化学社製、初留点164℃、乾点176℃）、スワゾール1000（丸善石油化学社製、初留点161℃、乾点179℃）、イプゾール100（出光石油化学社製、初留点162℃、乾点179℃）、ハイゾール100（日本石油化学社製、初留点155℃、乾点180℃）、炭素数10を中心としたアルキルベンゼン系混合溶剤である商品名シェルソルAB（シェル化学社製、初留点187℃、乾点213℃）、ソルベッソ150（エクソン化学社製、初留点188℃、乾点209℃）、スワゾール1500（丸善石油化学社製、初留点180.5℃、乾点208.5℃）、イプゾール150（出光石油化学社製、初留点186℃、乾点205℃）、ハイゾール150（日本石油化学社製、初留点182℃、乾点216℃）、炭素数10以上を中心としたアルキルベンゼン-アルキルナフタレン系混合溶剤である商品名スワゾール1800（丸善石油化学社製、初留点195.5℃、乾点245℃）等の芳香族炭化水素の混合物が本発明の除去液に好適に使用できる。

【0027】

本発明の除去液には、上記芳香族炭化水素が1～80質量%含有されるが、好ましくは3～70質量%が好ましい。更に好ましくは5～60質量%である。含有量が1質量%未満では感光性組成物除去性能、特に、顔料を含む感光性組成物における顔料の分散除去性能が発揮されない。一方、80質量%を超えると感光性組成物に含まれる樹脂成分の溶解性能が低下し、結果として感光性組成物の除去性能低下を招くため好ましくない。

【0028】

本発明の除去液には、さらに、非プロトン性極性溶剤を1～80質量%含有することが感光性組成物の溶解除去性を高める点で特に好ましい。非プロトン性極性溶剤は、プロトン供与能が低く極性の大きな溶剤であり、具体例としては、ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、N-エチルホルムアミド、N, N-ジエチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、テトラメチル尿素などの鎖状アミド化合物、N-メチル-2-ピロリドン、N-メチルイミダゾリジノンなどの環状アミド化合物、ジメチルスルホキシド、スルホラン等の硫黄化合物、γ-ブチロラクトン等の環状エステル等が挙げられるが、本発明はこれらに限定されない。

【0029】

これらの中でも、N-メチルホルムアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルスルホキシドおよびγ-ブチロラクトンが感光性組成物の溶解除去性を高める点で好ましい。本発明の除去液に含有される非プロトン性極性溶剤は単独であってもよいし、2種以上が含有されていてもよい。

【0030】

非プロトン性極性溶剤の好ましい含有量は1～80質量%であり、より好ましくは15～60質量%である。非プロトン性極性溶剤の含有量が1質量%未満では、添加による感光性組成物の十分な溶解性能向上効果が発揮されず、一方、80質量%を超えると洗浄後の乾燥性が悪く、また、顔料を含有する感光性組成物では、顔料の沈降析出が起こりやすくなるため好ましくない。

【0031】

本発明の除去液は、芳香族炭化水素及び非プロトン性極性溶剤以外のその他の溶剤成分を含有させてもよい。すなわち、本発明の除去液は、芳香族炭化水素と非プロトン性極性溶剤との組み合わせ、芳香族炭化水素と非プロトン性極性溶剤以外のその他の溶剤との組み合わせおよび芳香族炭化水素と非プロトン性極性溶剤と非プロトン性極性溶剤以外のその他の溶剤との組み合わせ、のいずれの組み合わせであってもよい。

【0032】

非プロトン性極性溶剤以外のその他の溶剤の例としては、グリコールエーテル類、グリコールエーテルカルボキシレート類、カルボン酸エステル類、ヒドロキシカルボン酸エステル類、ケトン類、アルコール類、アルコキシカルボン酸およびエーテル類が挙げられる。

【0033】

具体例としては、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノn-プロピルエーテル、エチレングリコールイソプロピルエーテル、エチレングリコールモノn-ブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノn-ブチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールエチルメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、プロピレンジオールモノメチルエーテル、プロピレンジオールモノエチルエーテル、プロピレンジオールモノプロピルエーテル、プロピレンジオールモノ-n-ブチルエーテル、ジプロピレンジオールモノメチルエーテル、ジプロピレンジオールジメチルエーテル、トリプロピレンジオールモノメチルエーテル等のグリコールエーテル類、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、プロピレンジオールモノメチルエーテルアセテート、等のグリコールエーテルカルボキシレート類、酢酸エチル、酢酸n-プロピル、酢酸イソプロピル、酢酸n-ブチル、酢酸s e c-ブチル、酢酸イソブチル、酢酸アミル、酢酸ヘキシル、酢酸シクロヘキシル、プロピオン酸ブチル、プロピオン酸アミル、酪酸プロピル、酪酸ブチル、安息香酸メチル、安息香酸エチル、蔥酸ジメチル、蔥酸ジエチル、コハク酸ジメチル、マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジエチル、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、γ-ブチロラクトン、γ-バレロラクトン等のカルボン酸エステル類、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸ブチル、α-ヒドロキシイソ酪酸メチル等のヒドロキシカルボン酸エステル類、アセトン、メチルエチルケトン、ジ-i s o-ブチルケトン、メチル-i s o-ブチルケトン、メチル-n-ブチルケトン、ジ-i s o-プロピルケトン、メチル-n-アミルケトン、メチル-i s o-アミルケトン、3-メチル-2-ヘキサノン、4-メチル-2-ヘキサノン、メチル-n-ヘキシルケトン、メチル-i s o-ヘキシルケトン、4-メチル-2-ヘプタノン、5-メチル-2-ヘプタノン、3-ヘプタノン、4-ヘプタノン、2, 6-ジメチル-4-ヘプタノン、シクロペントノン、シクロヘキサノン等のケトン類、ブチルアルコール、n-アミルアルコール、i s o-アミルアルコール、ベンジルアルコール、シクロヘキサノール、フルシリアルアルコール等のアルコール類、2-メトキシ酢酸メチル、2-エトキシ酢酸エチル、2-ヒドロキシプロピオン酸メチル、2-ヒドロキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル

、3-エトキシプロピオン酸メチル、2-ヒドロキシプロピオン酸プロピル、2-メトキシプロピオン酸エチル、2-エトキシプロピオン酸プロピル、2-エトキシプロピオン酸メチル、2-エトキシプロピオン酸エチル、 β -メトキシイソ酪酸メチル等のアルコキシカルボン酸エステル類、テトラヒドロフラン、1, 3-ジオキソラン、1, 4-ジオキサン等の環状エーテル類を挙げることができる。

【0034】

これらの中でも、グリコールエーテル類、グリコールエーテルカルボキシレート類、カルボン酸エステル類、アルコキシカルボン酸エステル類、ケトン類、アルコール類は、感光性組成物の洗浄性を高め、除去液に洗浄除去に適した乾燥性を付与させて好ましい。具体例としては、プロピレンジリコールモノメチルエーテル、ジプロピレンジリコールモノメチルエーテル、プロピレンジリコールモノメチルエーテルアセテート、酢酸ブチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、シクロヘキサン、n-ブチルアルコール等が挙げられる。その他の溶剤成分は、単独であっても、また2種以上を組み合わせて用いてよい。

【0035】

次に、本発明の除去液が適用される感光性組成物について説明する。

【0036】

本発明の除去液が適応できる感光性組成物は、通常液晶、有機EL、半導体などの、各種電子部品の製造に使用されている感光性組成物である。特に、本発明の除去液は液晶、有機ELなどに用いられる顔料を含有する感光性組成物の洗浄除去に好適に用いられる。これら感光性組成物は、一般的にアルカリで現像可能な皮膜形成物質と感光性物質からなるものである。更に顔料を含有する感光性組成物はこれに顔料や分散剤が更に添加されるものである。感光性組成物に含まれる皮膜形成物質としては、アクリル系樹脂、ノボラック系樹脂、ポリイミド系樹脂、ポリビニルフェノール系樹脂などを挙げることができるが、本発明は特にアクリル系樹脂を皮膜形成物質として含有する感光性組成物の除去に好適に用いることができる。

【0037】

本発明の除去液は、被洗浄物に塗布あるいは付着された状態の感光性組成物の除去に適応することができ、特に、感光前の感光性組成物の除去に好適に用いることができる。感光性組成物は溶剤が含有されている状態であってもよいし、溶剤が揮発した後の状態であってもよい。

【0038】

感光性組成物を除去する方法としては、感光性組成物が塗布または付着した被洗浄物に本除去液をノズルなどから棒状、液滴状あるいはミスト状に吹きかけて除去する方法、本発明の除去液に被洗浄物を浸漬する方法などが挙げられる。除去を効率的に行うために、超音波照射や、ブラシ等による物理的洗浄を併用することも可能である。

【0039】

本発明の除去液は、特に液晶、半導体、有機EL製造の感光性組成物塗布工程において、基板の周辺部、縁辺部、または裏面に付着した不要の未硬化の感光性組成物の除去、または塗布装置の一部または全部に付着した不要の未硬化の感光性組成物の除去に用いることができる。

【0040】

特に、液晶や有機ELに用いられるカラーフィルター製造工程の顔料を含有する感光性組成物の塗布工程において好適に使用される。

【0041】

本発明の除去液は、基板上にスピンドル法で感光性組成物を塗布する際の、基板周辺部、縁辺部、あるいは裏面の未硬化の感光性組成物の除去、いわゆるエッジリンス、バックリンスのリンス剤として、またスピンドル時にカップに飛散した感光性組成物を洗浄除去する、いわゆる、カップリンスにも好適に使用可能である。

【0042】

スピンドルコート法以外に基板上に感光性組成物を塗布する方法としてスリットコート法やワイヤーバーコート法、あるいはロールコート法等が知られているが、スリットノズルやワイヤーバー、印刷版など、塗布装置の部材や器具の表面に付着した未硬化の感光性組成物を除去する際にも、本発明の除去液は好適に使用される。

【実施例】

【0043】

以下に実施例を挙げて本発明を説明するが、もちろん本発明はこれらの実施例により何ら限定されるものではない。

【0044】

なお、洗浄性は除去液に3分間浸漬後、感光性着色組成物の溶解状況を目視観察により次の3段階で評価した。

- … 完全に除去されている
- △ … 部分的に溶解している
- × … ほとんど溶解していない

【0045】

<調製例1>アクリル系共重合体の調製

滴下漏斗、温度計、冷却管、攪拌機を付した4つ口フラスコにメタクリル酸(MA)12.0重量部、メタクリル酸メチル(MMA)14.0重量部、メタクリル酸n-ブチル(BMA)43.0重量部、2-ヒドロキシエチルアクリレート(HEMA)6.0重量部、エチルセロソルブアセテート(EGA)225.0重量部を仕込み、1時間4つ口フラスコ内を窒素置換した。さらにオイルバスで90℃まで加温した後、MA 12.0重量部、MMA 14.0重量部、BMA 43.0重量部、HEMA 6.0重量部、EGA 225.0重量部、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)3.2重量部の混合液を1時間かけて滴下した。3時間重合を行った後、AIBN 1.0重量部とEGA 15.0重量部の混合液を加えさらに100℃に昇温して1.5時間重合を行った後放冷した。このようにして得たアクリル系共重合体の固形分濃度は22.1%、酸価は92mgKOH/g、GPCにより測定したポリスチレン換算の重量平均分子量は22,000であった。

【0046】

<調製例2>感光性着色組成物A：黒色感光性着色組成物の調製

調製例1で得られたアクリル系共重合体30.0重量部(固形分6.6重量部)、EGA 5.0重量部、フローレンDOPA-33(共栄社化学株式会社製 分散剤 固形分濃度30%)3.3重量部、Special Black 4(デグサ社 カーボンブラック)6.6重量部を混合後1晩放置した。さらに1時間攪拌した後、3本ロールミル(株式会社小平製作所製 型式R III-1 RM-2)に4回通した。得られた黒色インキにEGAを加えて濃度調整することにより、固形分濃度18.0%の黒色着色組成物を得た。

このようにして得られた黒色着色組成物100重量部に更にジペンタエルスリトールヘキサアクリレート4.4重量部、2-(4-メトキシフェニル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン2.2部及びEGA 25部を添加し、十分攪拌して感光性着色組成物Aを得た。

【0047】

<調製例3>感光性着色組成物B：緑色感光性着色組成物の調製

調製例1で得られたアクリル系共重合体30.0重量部(固形分6.6重量部)、EGA 5.0重量部、フローレンDOPA-33(共栄社化学株式会社製 分散剤 固形分濃度30%)3.3重量部、Pigment Green 36 6.6重量部を混合後1晩放置した。さらに1時間攪拌した後、3本ロールミル(株式会社小平製作所製 型式R III-1 RM-2)に4回通した。得られた緑色インキにEGAを加えて濃度調整することにより、固形分濃度18.0%の緑色着色組成物を得た。

このようにして得られた緑色着色組成物100重量部に更にジペンタエルスリトールヘ

キサアクリレート4. 4重量部、4, 4' -ビス(N, N-ジエチルアミノ)ベンゾフェノン0. 7重量部、2, 2' -ビス(0-クロロフェニル)-4, 4', 5, 5' -テトラフェニル-1, 2' -ビイミダゾール2. 3重量部、トリメチロールプロパントリスチオプロピオネート3. 8重量部及びEGA 42重量部を加えて十分攪拌し、感光性着色組成物Bを得た。

【0048】

<調製例4>感光性組成物C：赤色感光性着色組成物の調製

調製例1で得られたアクリル系共重合体30. 0重量部(固体分6. 6重量部)、EGA 5. 0重量部、フローレンDOPA-33(共栄社化学株式会社製 分散剤 固形分濃度30%)3. 3重量部、Pigment Red 177 6. 6重量部を混合後1晩放置した。さらに1時間攪拌した後、3本ロールミル(株式会社小平製作所製 型式R III-1 RM-2)に4回通した。得られた赤色インキにEGAを加えて濃度調整することにより、固体分濃度18. 0%の赤色着色組成物を得た。該色組成物100重量部に、更に、ジペンタエルスリトールヘキサアクリレート4. 4重量部、イルガキュア369(チバスペシャリティケミカルズ社製)3. 0重量部、トリメチロールプロパントリスチオプロピオネート3. 8重量部、及びEGA 42重量部を加えて十分攪拌し、感光性着色組成物Cを得た。

【0049】

実施例1

調製例2～調製例4で作成した感光性着色組成物A～感光性組成物Cをガラス板上(28mm×76mm)に1滴滴下し、室温にて24時間乾燥させた。

これをメチレン80gとγ-ブチロラクトン20gを混合した除去液中に3分間浸漬、静置し、表面に塗布された感光性着色組成物の洗浄除去を行った。その結果を表1に示す。

【0050】

実施例2～12、比較例1～4

表1に示す組成の除去液を用いて、実施例1と同様に感光性着色組成物の除去を実施した。その結果を表1に示す。

【0051】

【表1】

	洗浄液組成(質量%)												洗浄性			
	芳香族炭化水素類			非プロトン性極性溶剤			その他溶剤						感光性着色組成物			
	MS	S-100	S-150	GBL	DMF	DMAc	NMP	PMA	PM	CYA	BA	MMP	NBOH	A(黒色)	B(緑色)	C(赤色)
実施例	1	80		20										○	○	○
	2		80		20									○	○	△
	3		40		60									○	○	○
	4		30		15									○	○	○
	5		30			20								○	○	△
	6			30			20							○	○	△
	7				30									○	○	△
	8					20								○	△	△
	9						20							○	○	○
	10							20						○	○	○
	11								20					○	○	○
	12									20				○	○	○
比較例	1			100										○	○	○
	2													○	○	○
	3													○	○	○
	4													○	○	○

略称

MS メシチレン
 S-100 ソルベツソ100(エクソン化学製)
 S-150 ソルベツソ150(エクソン化学製)
 DMF N, N-ジメチルホルムアミド
 DMAc N, N-ジメチルアセトアミド
 NMP N-メチル-2-ピロリドン
 GBL γ-ブチロラクトン
 PMA プロピレングリコールモノメチルエーテル
 PM プロピレングリコールモノメチルエーテル
 CYA シクロヘキサン
 BA 酢酸ブチル
 MMP 3-メトキシプロピオン酸メチル
 NBOH n-ブタノール

【書類名】要約書

【要約】

【課題】 ガラス基板や半導体ウエーハなどに感光性組成物皮膜を形成する工程において、基板の周辺部、縁辺部または裏面部に付着した未硬化の感光性組成物皮膜の除去、または装置部材や器具の表面に付着した未硬化の感光性組成物の除去に有効な除去液を提供する。

【解決手段】 未硬化の感光性組成物の除去に用いられる除去液であって、少なくとも1種の炭素数が9以上の芳香族炭化水素を1～80質量%含有する感光性組成物除去液。該感光性組成物除去液はさらに非プロトン性極性溶剤を1～80質量%含有することが好ましい。該感光性組成物除去液は、特に、顔料を含有する感光性組成物除去に好適に使用される。

【選択図】 なし

特願 2003-418112

出願人履歴情報

識別番号 [000002004]

1. 変更年月日 1990年 8月27日

[変更理由] 新規登録

住所 東京都港区芝大門1丁目13番9号
氏名 昭和電工株式会社